

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-307825

(P2002-307825A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

ターミナル (参考)

1 0 1 E 2 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-117178(P2001-117178)

(22) 出願日 平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 佐藤 道彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 石井 康憲

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

Fターム (参考) 2H026 AA07 BB01 DD48 DD55 FF11

(54) 【発明の名称】 感熱記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 支持体上に、少なくとも1種以上の電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顕色剤とを含有する、少なくとも1層以上からなる感熱記録層を設けた感熱記録媒体において、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録でき、しかもブロッキングを引き起こすことのない感熱記録媒体を提供する。

【解決手段】 感熱記録媒体のオーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を含有し、かつアクリル樹脂、ウレタン樹脂、SBRラテックスのいずれか1種以上を含有させることによって、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録でき、しかもブロッキング特性に優れた感熱記録媒体を発明するに至った。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも1種以上の電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる電子受容性の顔色剤を含有する、少なくとも1層以上からなる感熱記録層を設けた感熱記録媒体において、オーバーコート層に低密度ポリオレフィン系樹脂粒子を含有し、尚かつガラス転移温度（ T_g ）が -60°C 以上 20°C 以下のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、SBRラテックスのいずれか1種以上を含有することを特徴とする感熱記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体上に感熱記録層と熱転写受理性のあるオーバーコート層を設けた感熱記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感熱記録媒体は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録成分から成る感熱記録層を設けたもので、サーマルヘッド（熱ヘッド）、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応して発色画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報及び特公昭45-14039号公報などに開示されている。

【0003】このような感熱記録媒体は、比較的簡単な装置で記録でき、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録媒体が用いられるようになってきている。以上のように、用途が多様化するにつれて、単色での発色に加え、加熱温度の違いにより2種以上の色調に発色させることのできる多色感熱記録媒体への要求も高まってきた。

【0004】一方、基材上に熱溶解性のインクを塗布した感熱リボンの背面より、熱ヘッドで情報信号に応じた加熱を行いインクを溶解し、溶解したインクを記録媒体上に転写する熱転写記録方式も比較的簡単な装置を用いて行われる。熱転写記録方式は、色調の異なる複数のインクリボンを使用することにより、比較的容易に多色印字を行うことができる。その反面、複数のインクリボンを使用しなければならず、近年のコスト削減、廃棄物削減の流れから、インクリボンとその補充交換の必要のない感熱記録方式への需要が高まってきた。

【0005】これら、感熱記録装置と熱転写記録装置は構造上の類似性から、しばしば同一装置を用いて行われており、現在のような記録方式の移行の過渡期において

は、記録方式の違いを気にすることなく両方式に使用することができる感熱記録媒体が望まれている。

【0006】それぞれの記録媒体に望まれる性質について簡単に記述すると、熱転写記録媒体では、サーマルヘッドにより押し付けられたインクリボン面と記録媒体が完全に密着し均一にインクを受理し、脱落しないように十分に結着する必要がある。そのため、インクのバインダー成分と十分な結着性を有するポリマーを支持体上に塗布したものが広く利用されている。一方、感熱記録媒体では加熱により発色する感熱記録層を支持体上に設けることが必要である。

【0007】従って、これら2つの記録方式に対応した記録媒体は、支持体上に感熱記録層を設けその上に熱転写受理層を設けることが望ましい。このような記録媒体を感熱記録媒体として使用した場合、熱転写インク受理性の高いポリマー等の素材を使用しているためスティッキング、印字カス等を生じ易く、これらを改良防止するため顔料や滑剤等の併用が必要となる。一方、顔料や滑剤の併用は表面の平滑性やインクとの結着性を低下させることとなり、熱転写記録媒体としては好ましくない。従って、未だ2つの記録方式を十分満足できる記録媒体はない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録でき、しかもブロッキングを生じることのない感熱記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を行なった結果、感熱記録媒体のオーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を含有させ、尚かつガラス転移温度（ T_g ）が -60°C 以上 20°C 以下のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、SBRラテックスのいずれか1種以上を含有させることによって、熱転写記録時にも良好なインク受理性を有し、感熱記録時にもスティッキング、印字カス等を生じることなく記録でき、しかもブロッキングを生じることのない感熱記録媒体を発明するに至った。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録媒体は、支持体上に少なくとも1種以上の電子供与性の通常無色又は淡色の染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる1種以上の電子受容性の顔色剤とを含有する感熱記録層を設けることにより提供される。本発明で用いられる染料前駆体として、赤系色、黄系色、青系色、緑系色、黒系色に発色するものの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0011】赤系色染料前駆体としては3，3-ビス（1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1-n-ブチル-2-メチル

インドール-3-イル) テトラクロロフタリド、3, 3-ビス (1-n-ブチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-メチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-プロピル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、ローダミンB-アニリノラクトム、ローダミンB- (o-クロロアニリノ) ラクトム、ローダミンB- (p-ニトロアニリノ) ラクトム、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロ-8-ベンジルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (N-アセチル-N-メチル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルエトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-メチルフェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ [a] フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ

[c] フルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイジノ) -7-メチルフルオラン、3- (N-エチル-N-イソアミル) アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3- (N-エチル-N-イソアミル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3- (N-エチル-N-イソアミル) アミノ-7-メチルフルオラン、3- (N-エチル-N-n-オクチル) アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3- (N-エチル-N-n-オクチル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3- (N-エチル-N-n-オクチル) アミノ-7-メチルフルオラン、3- (N-エチル-N-n-オクチル) アミノ-7-クロロフルオラン、3- (N-エチル-N-4-メチルフェニル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3- (N-エチル-N-4-メチルフェニル) アミノ-7-メチルフルオラン、3- (N-イソペンチル-N-エチル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3- (N-エトキシエチル-N-エ

チル) アミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3- (N-エトキシエチル-N-エチル) アミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジアリルアミノ-7, 8-ベンゾフルオラン、3-ジアリルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ピロリジルアミノ-7-メチルフルオラン、3-エチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン、3-N-エチル-N-イソアミルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン、3-N-エチル-N-p-メチルフェニルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3, 6-ビス (ジエチルアミノフルオラン) -γ- (4'-ニトロ) アニリノラクトム。

【0012】黄系色染料前駆体としては、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、2, 6-ジフェニル-4- (4-ジメチルアミノフェニル) -ピリジン、2, 2-ビス (4- (2- (4-ジエチルアミノフェニル) キナゾリル) オキシフェニル) プロパン、4-クロロ-N- (4- (N- (4-メチルベンジル) -N-メチルアミノ) ベンジリデン) アニリン、1- (2-キノリル) -2- (3-メトキシ-4-ドデシルオキシフェニル) エテン、1- (4-n-ドデシルオキシ-3-メトキシフェニル) -2- (2-キノリル) エチレン。

【0013】青系色染料前駆体としては、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (4-ジエチルアミノフェニル) フタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-アミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-メチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-エチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジメチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジプロピルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジブチ

リド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（3-クロロ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-プロモ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（3-プロモ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-エチル-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-プロピル-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（3-メチル-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-ニトロ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-アリル-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-シアノ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-シクロヘキシルエトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-メチルエトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-3-（2-シクロヘキシルエチル-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（2-エチルインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-クロロインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-プロモインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-エチルインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-メトキシインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-エトキシインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）-4-アザフタリド、3-（1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル）-3-（2-エトキシ-4-

-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3-
 (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3-
 (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-
 アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4, 7-ジアザフタリド、3- (1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラクロロ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-4-ニトロ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-4-メトキシ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-4-メチルアミノ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-4-メチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-クロロ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-プロモ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-メチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-メチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3- (1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3- (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチル

アミノフェニル) -7-アザフタリド、3- (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4, 7-ジアザフタリド、3- (1-ノニル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-メトキシ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エトキシ-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-フェニル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3- (1-ヘプチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3- (1-ノニル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、3- (4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) -3- (4-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (4-ジエチルアミノ-2-n-ヘキシルオキシフェニル) -4-アザフタリド。

【0014】緑系色染料前駆体としては、3- (N-エチル-N-n-ヘキシル) アミノ-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル-N-p-トリル) アミノ-7- (N-フェニル-N-メチル) アミノフルオラン、3- (N-エチル-N-n-プロピル) アミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-n-プロピル) アミノ-6-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-4-メチルフェニル) アミノ-7- (N-メチル-N-フェニル) アミノフルオラン、3- (N-エチル-4-メチルフェニル) アミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3- (N-エチル-4-メチルフェニル) アミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3- (N-エチル-4-メチルフェニル) アミノ-6-メチル-7- (N-メチル-ベンジル) アミノフルオラン、3- (N-メチル-N-n-ヘキシル) アミノ-7-アニリノフルオラン、3- (N-プロピル-N-n-ヘキシル) アミノ-7-アニリノフルオラン、3- (N-エトキシ-N-n-ヘキシル) アミノ-7-アニリノフルオラン、3- (N-n-ペンチル-N-アリル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-n-ペンチル-N-アリル) アミノ-7-アニリノフルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-クロロ-7- (2-クロロアニ

リノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(2-フルオロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-n-ジブチルアミノ-7-(2-クロロベンジルアニリノ)フルオラン、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(4-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エチルエトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-クロルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-p-メチルフェニルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3-トリフルオロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-エトキシアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロベンジルアニリノ)フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-クロロ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-フルオロアニリノ)フルオラン、3-[p-(p-アニリノアニリノ)アニリノ]

-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-アニリノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-アニリノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-(7-シクロヘキシルアニリノ)フルオラン、3-ジベンジルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジベンジルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジベンジルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン。

【0015】黒系色染料前駆体としては、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-シクロペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-メチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-p-トルイル)アミノフルオランなどがある。

【0016】本発明の感熱記録媒体は、支持体上に通常無色ないし淡色の電子供与性の染料前駆体と、該染料前駆体を加熱時発色させる電子受容性の顕色剤を主成分とする感熱記録層を設けることにより実施できるが、この感熱記録層は所望により単色感熱記録層或いは多色感熱

記録層を用いることができる。特に多色感熱記録の場合には以下に述べる方法で実現することができる。感熱記録層を2層以上設ける方法では、(1)互いに異なる色相に発色する染料前駆体を高温発色層と低温発色層に層別し、低温印字に続く高温印字時には、低温色相と高温色相との混色を得る方法(特開昭54-097048号公報)がある。この方法は、高温発色層が下層にあるために低感度であり、これを高感度にしようとする、低温色印字時に高温色の混色は免れ得ず、色分離がまだ不十分である。この色分離を改良するために、(2)互いに異なる色相に発色する染料前駆体を高温発色層と低温発色層とに消色剤層を介して層別し、低温印字に続く高温印字時には、低温発色層を消色しながら印字する消色型の方法(特開昭55-139470号公報、特開昭57-178791号公報)が提案されている。この方式は高温発色時に、低温色が消色されるので色分離は非常に良好であるが、消色剤が感熱記録層の中に存在することは、長期保存時の画像の保存性に不安が残る、生産コストも高い欠点がある。

【0017】一方、感熱記録層が単層で色分離の良い多色記録を得る方法としては、(3)互いに異なる色相に発色する複数の染料前駆体を同一層に含有し、該染料前駆体の少なくとも一種類をマイクロカプセルに内包する方法(特開平8-282115号公報)がある。この方法は染料前駆体が相互にカプセル膜で隔離されているため、色分離は良いが、マイクロカプセル内に油性液体が内包されているため、取り扱い時の圧力や摩擦によりカプセルが破壊され地肌着色が発生し、やはり画像の保存性に欠点がある。

【0018】更に、(4)ポリウレタ、およびポリウレタンより選ばれた少なくとも1種の高分子物質で高温発色染料前駆体を複合微粒子とし、低温染料前駆体の固体微粒子と併用する方法(特開平9-142025号公報)も提案されている。この方法では、染料前駆体を完全に被覆するには、多量のポリウレタまたはポリウレタンを含有させることになり、色分離は良いが発色感度不足の難がある。更に、(5)異なる色調に発色する2種以上の染料前駆体の少なくとも1種以上を、不飽和炭素結合を有する化合物で重合した発色調節層で覆う方法(特開平11-301118号公報)がある。この方法は、染料前駆体粒子が固体状で薄い高分子皮膜(発色調節層)により覆われており、この発色調節層の膜厚や使用素材の調節により、発色感度の調節を行って、低温色と高温色との色分離のコントロールを行うことが出来るが、発色感度そのものは発色調節層のある分だけ低感度となる。本発明における多色感熱記録を実現する方法としては、色分離、感度、保存性等の理由から、上述した(5)の方法が特に好ましい。

【0019】次に、上述した染料前駆体と反応して発色する電子受容性の顕色剤としては、例えば下記に示すようなものが挙げられる。

【0020】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホンオキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 3-ジ-[2-(3, 4'-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、N, N'-ジフェニルチオ尿素、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン、N-(4-メチルフェニルスルホニル)-N'-フェニル尿素、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、サリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3, 5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、4-[2'-(4-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸或いはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフトレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ナフトレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-1-ナフトレンスル

ホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドなどが挙げられる。これらは、単独もしくは2種以上混合して、染料前駆体の合計量100重量部に対して100~700、好ましくは150~400重量部の割合で使用される。

【0021】本発明の感熱記録媒体は、熱応答性を向上させるために感熱記録層に、熱可融性物質を必要に応じて含有させることができる。この場合、60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を持つものがより好ましい。

【0022】このような熱応答性を向上させるための熱可融性物質(増感剤)としては、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ラリスワックス、カルナバワックス等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル、m-ターフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】これらの増感剤は、単独もしくは2種以上混合して使用することができる。また、十分な熱応答性を得るために、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性の顔色剤を主成分とする感熱記録層に用いる場合には、該電子供与性染料前駆体に対して20~400重量%用いることが好ましく、さらに、30~350重量%用いることがより好ましい。

【0024】本発明における感熱記録層は、感熱記録成分を支持体上に設けることにより形成される。感熱記録成分を支持体上に設ける方法は特に限定されないが、感熱記録成分を含む塗液を塗布する方法、感熱記録成分を含むインキを印刷する方法などを用いることができる。また、感熱記録層には、必要に応じてバインダーを含有させることもできる。感熱記録層に含有させるバインダーは特に限定されないが、感熱記録成分の発色特性に与える影響が少ないものが特に好ましく用いられる。

【0025】本発明における感熱記録層及びオーバーコート層に用いるバインダーの具体例としては、デンプン

類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等の水溶性樹脂。ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩またはアンモニウム塩等の水分散樹脂などが挙げられ、これらは、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。

【0026】本発明におけるオーバーコート層に用いられるポリオレフィン系樹脂粒子としては、単一オレフィン類の単独共重合体のみばかりでなく、各種モノマーとの共重合体を使用することができる。

【0027】単独共重合体としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂等が挙げられるが、中でもポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂が好ましく、特に好ましいのは低密度ポリエチレン樹脂である。

【0028】各種モノマーとの共重合体のうち、好ましいものとしてエチレン-極性モノマー共重合体が挙げられる。中でも、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸プロピル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ヘキシル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体等のエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共

重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンーマレイン酸共重合体、エチレンーフマル酸共重合体、エチレンークロトン酸共重合等のエチレンーエチレン性不飽和酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンープロピオン酸ビニル共重合体、エチレンー酪酸ビニル共重合体、エチレンーステアリン酸ビニル共重合体等のエチレンービニルエステル共重合体、或いはエチレンースチレン共重合体等がより好ましい。更に好ましくは、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体であり、特に好ましいのはエチレンー酢酸ビニル共重合体である。エチレンー極性モノマー共重合体の分子量は、基体に塗布、乾燥された後皮膜を形成できる程度であればよい。エチレンと極性モノマーとの重量比は95/5乃至50/50である。

【0029】本発明におけるオーバーコート層に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下になると、感熱記録を行った場合スティッキングを起こしやすく、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上になると、熱転写記録を行った場合、インクリボンとの密着性が低下するため、白抜けなどの印字障害を起こしやすくなる。従って、本発明に用いるポリオレフィン系樹脂の平均粒径は、1乃至 $20\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは2乃至 $15\mu\text{m}$ であり、特に好ましいのは3乃至 $10\mu\text{m}$ である。

【0030】本発明におけるオーバーコート層に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の配合量が重量比で5重量%以下になると、塗工表面付近に存在するポリオレフィン系樹脂粒子が少なくなるため、感熱記録を行った場合スティッキングを起こしやすくなる。一方、ポリオレフィン系樹脂粒子の配合比が90重量%以上になると、バインダーによる結着力が弱く、粒子の脱落が生じやすくなり、粉ふき、熱転写インクの脱落等を起こしやすくなる。従って、本発明におけるオーバーコート層に用いるポリオレフィン系樹脂粒子の配合量は5乃至90重量%が好ましく、より好ましくは10乃至80重量%であり、特に好ましいのは15乃至70重量%である。

【0031】また、オーバーコート層の塗布量が固形分で $3\text{g}/\text{m}^2$ より多くすると、感熱記録を行った場合感熱発色層への熱伝達が低下するため、発色感度の低下、発色濃度の低下を引き起こす。従って、本発明におけるオーバーコート層の塗布量は、固形分で $3\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、特に好ましいのは $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

【0032】本発明におけるオーバーコート層に用いられる、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、SBRラテックスとしては、市販されている種々の樹脂を用いることができる。

【0033】本発明におけるオーバーコート層に用いられるアクリル樹脂としては、種々のアクリル系単量体を共重合したもの、或いはアクリル系単量体とビニル系単

量体を共重合したものをを用いることができる。具体例としては、荒川化学工業製のポリマセットシリーズ、日本エヌエスシー製のナクリリックシリーズ、中央理化学工業製のリカボンドシリーズ、ヘキスト合成製のモビニールシリーズ、三井化学製ボンロンシリーズ、サイデン化学製のサイビノールシリーズ、大日本インキ化学工業製のボンコートシリーズ等が挙げられる。

【0034】本発明におけるオーバーコート層に用いられるウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等の高分子量ポリオール化合物、或いはカルボキシル基又はスルホン酸基を有する低分子量ポリオールとを共重合させたものをを用いることができる。これらの具体例としては、第一工業製薬製のスーパーフレックスシリーズ、エラストロンシリーズ、コニシ製のボンドKUシリーズ、大日本インキ化学工業製のボンディックシリーズ、ハイドランHWシリーズ、ハイドランAPシリーズ等が挙げられる。

【0035】本発明におけるオーバーコート層に用いられるSBRラテックスとしては、スチレンとブタジエンを乳化重合させたものをを用いることができる。これらの具体例としては、旭化成工業製のDLシリーズ、Lシリーズ、日本ゼオン製のニポールシリーズ、大日本インキ化学工業製のラックスターシリーズ等が挙げられる。

【0036】本発明におけるオーバーコート層に用いられるアクリル樹脂、ウレタン樹脂、SBRラテックスの少なくとも1種のガラス転移温度（ T_g ）は、 -60°C 以上かつ 20°C 以下であり、好ましくは -40°C 以上 15°C 以下、より好ましくは -20°C 以上 10°C 以下である。 T_g が -60°C より低くなると、ブロッキングを起こしやすくなるばかりでなく、感熱印字を行った場合スティッキング、印字カスを引き起こしやすくなる。一方、 T_g が 20°C より高くなると、熱転写印字を行った場合、インク成分との結着力が低下しドットの再現性が悪くなる。

【0037】本発明に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等のプラスチックフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートしたラミネート紙、合成紙、アルミニウム等の金属箔、ガラス等、或いはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらは不透明、透明、半透明のいずれでもよい。地肌を白色その他の特定の色に見せるために白色顔料や有色顔料や気泡を支持体中又は表面に含有させても良い。

【0038】本発明における感熱記録層の層構成は、必要に応じて、感熱記録層と支持体の間、或いは感熱記録層とオーバーコート層との間に中間層を設けることができる。また、感熱記録層が2層以上の場合は、異なる

感熱記録層の間に中間層を設けることができる。これらの場合、中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に支持体の感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止、帯電防止を目的としたバックコート層、或いは磁気記録を目的とした磁気記録層、インクジェット記録を目的としたI J記録層など種々の記録層を設けることができる。

【0039】本発明における感熱記録層は、発色成分を微粉砕して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布乾燥することにより得ることができる。この場合、所望により複数の発色成分を複数の層に含有させて多層構造としてもよいが、同一の層に含有させることが好ましい。

【0040】本発明の感熱記録媒体においては、レーザー光を用いた印字を行うために、感熱記録媒体中の任意の層及び支持体中に光熱変換材料を含有させることもできる。

【0041】本発明の感熱記録媒体の任意の層には、必要に応じて、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素ホルマリン樹脂などの無機および有機顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホホはく酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、及び蛍光染料などを含有させることもできる。

【0042】また、耐光性を向上させる目的で、酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、及びスルフィド系酸化防止剤などが挙げられる。また、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などの有機系紫外線吸収剤、及び酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、以下の部は重量部であり、%は重量%を表す。

【0044】実施例1

(A1) 多色感熱記録層（高温発色層）形成用塗工液の調製

黒発色染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の染料前駆体分散液10部を得た。次いで、顔色剤である2, 2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホン)]フェノキシジエチルエーテル5部

を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の顔色剤分散液15部を得た。上記2種の分散液を混合し、多色感熱記録層形成用（高温発色層）塗工液を調製した。

【0045】(A2) 多色感熱記録層（低温発色層）形成用塗工液の調製

赤発色染料前駆体である3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の染料前駆体分散液10部を得た。次いで、電子受容性の顔色剤であるN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド5部を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の顔色剤分散液15部を得た。また、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル5部を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ のシュウ酸ジ-p-メチルベンジル分散液15部を得た。さらに、炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉砕し、体積平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム分散液10部を得た。上記4種の分散液を混合し、多色感熱記録層形成用（低温発色層）塗工液を調製した。

【0046】(B) 感熱塗工用紙の作製

焼成カオリン100部、50%スチレン-ブタジエン系ラテックス水分散液24部、水200部の配合よりなる塗工液を、坪量 $50\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙に固形分塗抹量として $10\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗工、乾燥して、感熱層塗工用紙を作製した。

【0047】(C1) オーバーコート層形成用塗液の調製

40%アクリルエマルジョン（サイデン化学製：サイビノールEK-1005、 $T_g: -4^\circ\text{C}$ ）45部、40%低密度ポリオレフィン分散液（三井化学製：ケミパールM200、平均粒子径 $6\mu\text{m}$ ）45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉砕して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0048】(D1) 多色感熱記録層の作製

(B) で作製した感熱塗工用紙に、(A1) で調製した多色感熱記録層（高温発色層）形成用塗工液を固形分塗工量が $3\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗工、乾燥した。更にこの上に(A2) で調製した多色感熱記録層（低温発色層）形成用塗工液を固形分塗工量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が400～500秒となるようにカレンダー処理し、多色感熱記録層を設けた。

【0049】(D1) で設けた多色感熱記録層上に、

(C1) で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が $1.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工、乾燥し

た後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0050】実施例2

(A3) 多色感熱記録層形成用塗工液の調製

黒色発色の電子供与性染料前駆体である3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン5部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液90部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの染料前駆体分散液を得た。次いでこの分散液を重合容器に移し、メタクリル酸メチル2部及びエチレングリコールジメタクリレート0.5部を加え攪拌しながら70℃に昇温した。これに重合開始剤である2.5%過硫酸カリウム水溶液2.5部を加えて、攪拌を続けながら8時間反応させた。次いでこれを室温まで冷却し、表面に発色調節層を設けた電子供与性染料前駆体粒子の分散液100部を得た。また、赤色発色の染料前駆体である3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの染料前駆体分散液10部を得た。次いで、電子受容性の顔色剤である2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン6部を2%ポリビニルアルコール水溶液14部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの電子受容性顔色剤分散液20部を得た。また、増感剤として2-ベンジルオキシナフタレン6部を2%ポリビニルアルコール水溶液14部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの2-ベンジルオキシナフタレン分散液20部を得た。さらに、炭酸カルシウム5部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液10部と共にホモジナイザーで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの炭酸カルシウム分散液15部を得た。上記5種の分散液を混合し、多色感熱記録層形成用塗工液を調製した。

【0051】(C2) オーバーコート層形成用塗工液の調製

44%アクリル樹脂(サイデン化学製:EC-83、Tg:19℃)45部、40%酢酸ビニル系共重合ポリオレフィン分散液(三井化学製:ケミパールV300、平均粒子径8 μ m)45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0052】(D2) 多色感熱記録層の作製

(B)で作製した感熱塗工用紙上に、(A3)で調製した多色感熱記録層形成用塗工液を固形分塗工量が5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が400～500秒となるようにカレンダー処理し、多色感熱記録層を設けた。

【0053】(D2)で設けた多色感熱記録層の上に、(C2)で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥し

た後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0054】実施例3

(A4) 単色感熱記録層形成用塗工液の調製

黒色発色染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3部を2%ポリビニルアルコール水溶液7部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの染料前駆体分散液10部を得た。次いで、顔色剤である2,2'-ビス{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ジエチルエーテル5部を2%ポリビニルアルコール水溶液10部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径1 μ mの顔色剤分散液15部を得た。上記2種の分散液を混合し、単色感熱記録層形成用塗工液を調製した。

【0055】(D3) 単色感熱記録層の作製

(B)で作製した感熱塗工用紙上に、(A4)で調製した単色感熱記録層形成用塗工液を固形分塗工量が5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が400～500秒となるようにカレンダー処理し、単色感熱記録層を設けた。

【0056】(C3) オーバーコート層形成用塗工液の調製

30%ウレタン樹脂(第一工業製薬製:スーパーフレックス200、Tg:-40℃)60部と、低密度ポリエチレン樹脂粒子(住友精化製:フロービーズLE1080、平均粒子径6 μ m)30部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる分散液10部とを混合しオーバーコート用塗工液を調製した。

【0057】(D3)で設けた単色感熱記録層上に、

(C3)で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し感熱記録媒体を作製した。

【0058】実施例4

(C4) オーバーコート層形成用塗工液の調製

35%ウレタン樹脂(第一工業製薬製:スーパーフレックス700、Tg:6℃)45部、40%低密度ポリオレフィン分散液(三井化学製:ケミパールM200、平均粒子径6 μ m)45部及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0059】(D1)で設けた多色感熱記録層上に(C4)で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0060】実施例5

(C5) オーバーコート層形成用塗工液の調製

48% SBRラテックス（日本ゼオン製：ニポールLX432A、Tg：-55℃）45部、40%酢酸ビニル系共重合ポリオレフィン分散液（三井化学製：ケミパールM200、平均粒子径6μm）45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0061】（D1）で設けた多色感熱記録層上に、（C5）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0062】実施例6

（C6）オーバーコート層形成用塗工液の調製
49% SBRラテックス（日本ゼオン製：ニポールLX430、Tg：12℃）45部、40%低密度ポリオレフィン分散液（三井化学製：ケミパールM200、平均粒子径6μm）45部、及び炭酸カルシウム3部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液7部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる炭酸カルシウム分散液10部を混合しオーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0063】（D1）で設けた多色感熱記録層上に、（C6）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0064】比較例1

（C7）オーバーコート層形成用塗工液の調製
10%ポリビニルアルコール水溶液20部、ポリアクリル酸のグリオキザール変性体2部、炭酸カルシウム15部及び水60部をホモジナイザーで粉碎し、感熱記録紙用オーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0065】（D1）で設けた多色感熱記録層上に、（C7）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0066】比較例2

（C8）オーバーコート層形成用塗工液の調製
10%ポリビニルアルコール水溶液40部、ポリアクリル酸のグリオキザール変性体2部、炭酸カルシウム15部、40%低密度ポリオレフィン分散液（三井化学製：ケミパールM200、平均粒子径6μm）45部及び水60部をホモジナイザーで粉碎し、オーバーコート層形成用塗工液を調製した。

【0067】（D1）で設けた多色感熱記録層上に、（C8）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となる

ようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0068】比較例3

（C9）オーバーコート層形成用塗工液の調整
30%ウレタン樹脂（第一工業製薬製：スーパーフレックス200、Tg：-40℃）60部と、炭酸カルシウム30部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液70部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる分散液100部とを混合しオーバーコート用塗工液を調製した。

【0069】（D2）で設けた多色感熱記録層上に、（C9）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0070】比較例4

（C10）オーバーコート層形成用塗工液の調整
30%ウレタン樹脂（第一工業製薬製：スーパーフレックス200、Tg：-40℃）60部と、炭酸カルシウム30部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液70部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる分散液100部とを混合しオーバーコート用塗工液を調製した。

【0071】（D2）で設けた多色感熱記録層上に、（C10）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0072】比較例5

（C11）オーバーコート層形成用塗工液の調整
49% SBRラテックス（日本ゼオン製：ニポールLX430、Tg：12℃）60部と、炭酸カルシウム30部を2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液70部と共にホモジナイザーで粉碎して得られる分散液100部とを混合しオーバーコート用塗工液を調製した。

【0073】（D2）で設けた多色感熱記録層上に、（C11）で調製したオーバーコート層形成用塗工液を固形分塗工量が1.5g/m²となるように塗工、乾燥した後、塗工面のベック平滑度が600～800秒となるようにカレンダー処理し、感熱記録媒体を作製した。

【0074】試験1 感熱記録試験

実施例1～6および比較例1～5の感熱記録媒体に、TDK製印字ヘッド（LH4409）付き大倉電機製感熱ファクシミリ印字試験機（TH-PMD）を用いて、印加電圧20ボルト、印加パルス2.0ミリ秒で高エネルギー印字（黒色印字）を行った。また、実施例1～2、実施例4～6及び比較例1～5の感熱記録媒体に印加電圧20ボルト、印加パルス1.0ミリ秒で低エネルギー印字（赤色印字）を行った。印字時の、スティッキング、印字カス、印字品質を目視により観察した結果を表1に示す。

【0075】試験2 熱転写記録試験

実施例1～6及び比較例1～5の感熱記録媒体の塗工面

に、熱転写インクリボンをのせ、感熱記録試験と同じように印加電圧20ボルト、印加パルス0.8ミリ秒で加熱した後、インクリボンを取り除き画像の印字品質を目視により観察した。その結果を表1に示す。

【0076】試験3 ブロッキング試験

実施例1～6及び比較例1～5の感熱記録媒体について、それぞれの試験片3枚を重ね合わせ、150g/c

m²になるように荷重し、40℃、湿度90%RHの環境に24時間暴露した後、一枚ずつ剥離して塗工面及び裏面の状態を目視により観察した。その結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	感熱記録				熱転写記録	ブロッキング
	印字品質		スティッキング	カス	印字品質	
	赤	黒				
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 3	—	◎	○	◎	◎	○
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例 6	◎	◎	◎	◎	○	◎
比較例 1	◎	◎	◎	◎	×	◎
比較例 2	◎	◎	◎	◎	△	◎
比較例 3	◎	◎	○	◎	△	△
比較例 4	○	△	×	△	○	△
比較例 5	○	△	△	○	△	○

【0078】表1中の感熱記録試験は下記の評価基準にて評価した。

(1) 印字品質

- ◎：ドットの再現性が極めて優れている。
- ：ドットの再現性が良好である。
- △：ドットの再現性が劣り、実用には不十分である。
- ×

(2) スティッキング

- ◎：印字音がなく、極めて優れている。
- ：印字音はするものの、画像への影響がない。
- △：印字音、画像への影響が僅かにあり実用には不十分である。
- ×

(3) カス

- ◎：カスの付着がなく極めて優れている。
- ：カスの付着があるが、印字への影響はない。
- △：カスの付着があり、印字への影響が僅かにあり実用には不十分である。
- ×

【0079】表1中の熱転写記録試験は、下記の評価基準にて評価した。

(1) 印字品質

- ◎：ドットの再現性が極めて優れている。
- ：ドットの再現性が良好である。
- △：ドットの再現性が劣り、実用には不十分である。
- ×

【0080】表1中のブロッキング試験は、下記の評価

基準で評価した。

◎：試験片が極めて容易に剥がれる。

○：試験片が容易に剥がれる。

△：試験片が剥がれ難く、僅かに塗工面の剥離がある。

×：試験片が剥がれ難く、塗工面が脱落し実用には適さない。

【0081】表1中、実施例2及び6の感熱記録媒体は、オーバーコート層に使用した樹脂のTgが比較的高く皮膜が硬くなるためか、熱転写記録時の印字品質が僅かに低下する傾向がみられたが、実用上問題ないレベルであった。一方、実施例3及び5の感熱記録媒体は、オーバーコート層に使用した樹脂のTgが比較的低く被膜が柔らかくなるためか、感熱記録時に僅かながら印字音が発生したが、画像への影響はなく実用上問題ないレベルであった。また、熱転写記録時には熱転写インクリボンとの密着性が高いためか、極めて良好な印字特性を示した。更に、ブロッキング試験においては、試験片の張り付きが生じるが、塗工面の剥離を生じることなく容易に剥がすことができ、実用上問題ないレベルであった。以上、実施例1～6の感熱記録媒体は、感熱記録、熱転写記録の両方の記録特性に優れており、しかもブロッキング特性にも優れた結果を示した。

【0082】比較例1では、感熱記録紙用のオーバーコート層を設けているため、感熱記録試験においては良好な結果を示すが、熱転写記録試験においては、熱転写インク受理性が乏しく実用には適さない結果となった。比較例2では、熱転写インクとの結着性が良いポリオレフィン系樹脂粒子を使用しているものの、熱転写記録時の印字品質は実用には不十分であった。

【0083】比較例3では、オーバーコート層に比較的

Tgの低いアクリル樹脂を使用しているため、感熱記録時に印字音が発生するが画像への影響はなかった。しかし、オーバーコート層にポリオレフィン系樹脂粒子を使用していないため、熱転写インクとの結着性が不十分で実用には適さない結果となった。また、ブロッキング試験時にも試験片の張り付きが生じ、剥離時に塗工面の脱落が生じる結果となった。

【0084】比較例4では、Tgの低いウレタン樹脂をオーバーコート層に使用しているため、熱転写記録時には実用レベルの印字品質が得られるものの、ポリオレフィン系樹脂を使用していないため、感熱記録時にはスティッキングを生じ実用には適さない結果となった。また、ブロッキング試験においても、試験片の張り付きが生じ、剥離時に塗工面の脱落が生じた。

【0085】比較例5では、オーバーコート層に比較的Tgの高いSBRラテックスを使用しているが、ポリオレフィン系樹脂粒子を使用していないため、感熱記録時にはスティッキングを生じ、熱転写記録時には細線の印字カケを生じ実用には適さない結果となった。

【0086】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の感熱記録媒体は感熱記録時において、スティッキング、印字カス等を生じることなく記録することができ、しかもドットの再現性に極めて優れている。また、熱転写記録においても、インク受理性が良くドットの再現性に極めて優れており、ブロッキングを引き起こすこともない。従って、本発明の感熱記録媒体を用いることによって、単一の記録媒体で感熱記録、熱転写記録の2つの記録方式に対応することができる。